

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-054051

(43)Date of publication of application : 26.02.1999

(51)Int.Cl.

H01J 11/02

H01J 9/02

H01J 9/24

(21)Application number : 09-326818

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND  
CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.1997

(72)Inventor : AOKI MASAKI  
TANAKA HIROYOSHI  
IMAI TETSUYA  
YAMASHITA KATSUYOSHI  
MURAI RYUICHI  
YASUI HIDEAKI  
SASAKI YOSHIKI  
SHIOKAWA AKIRA  
KUDO MASATOSHI  
KODERA KOICHI  
OTANI MITSUHIRO  
SUZUKI SHIGEO  
NONOMURA KINZO

(30)Priority

Priority number : 08315955  
09143635

Priority date : 27.11.1996  
02.06.1997

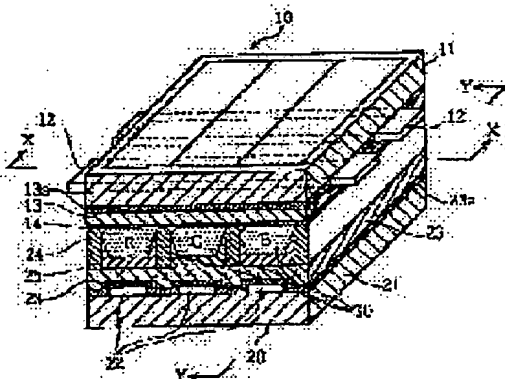
Priority country : JP  
JP

## (54) PLASMA DISPLAY PANEL AND MANUFACTURE OF PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent dielectric breakdown even when a dielectric layer is thinly formed, and to provide high luminance and high reliability by covering the surface of a silver electrode with a layer with a specified thickness or less, consisting of a metal oxide forming hydroxyl group on the surface, and coating the surface thereof with the dielectric layer.

**SOLUTION:** The thickness of a metal oxide is set  $\leq 10$   $\mu$  m. A front panel 10 is obtained by forming a discharge electrode 12 on the surface of a front glass base 11 in stripes, and forming a metal oxide layer 13a thereon by reacting a chelate with oxygen by CVD. Since the metal oxide layer 13a slowly grows on the surface of the glass base and the electrode, a minute metal oxide layer is formed. It has satisfactory adhesion and wettability with Ag of the material of a discharge electrode 12, so that a defect such as bubble is never caused. Since the metal oxide layer 13a has the property of forming hydroxyl group on the surface, the wettability of the dielectric layer glass layer 13 formed thereon is enhanced.





(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 5 4 0 5 1

(43) 公開日 平成 11 年 (1999) 2 月 26 日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 J 11/02

識別記号

F I

H 0 1 J 11/02

B

Z

9/02

9/02

F

9/24

9/24

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 4

O L

(全 2 1 頁)

(21) 出願番号 特願平 9-326818

(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 11 月 27 日

(31) 優先権主張番号 特願平 8-315955

(32) 優先日 平 8 (1996) 11 月 27 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平 9-143635

(32) 優先日 平 9 (1997) 6 月 2 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真 1006 番地

(72) 発明者 青木 正樹

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 田中 博由

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 今井 徹也

大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

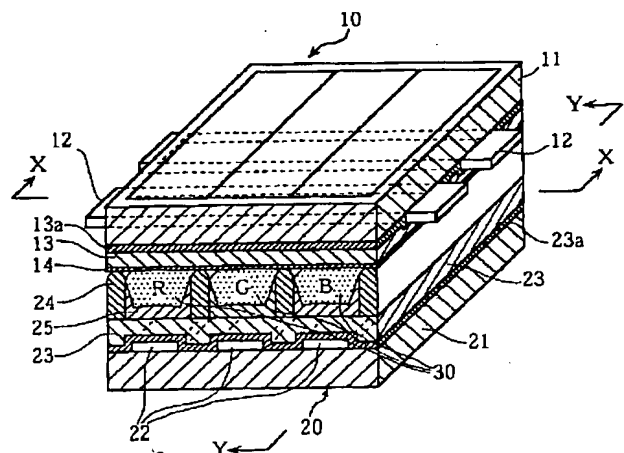
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマディスプレイパネル及びプラズマディスプレイパネルの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 PDP において、誘電体層を薄く形成しても絶縁破壊が発生しにくいようにすることを第 1 の目的とし、ガラス基板の厚さを従来より薄くしても、PDP 製造時にガラス基板に割れなどが生じるのを防止することを第 2 の目的とする。

【解決手段】 PDP において、パネルの表面の銀電極上に誘電体層をコートする際に、銀電極の表面を、CVD 法で、「表面に水酸基を生成する金属酸化物」からなる層 13a で被覆し、その上に誘電体層 13 をコートする、或は、誘電体層を、CVD 法のような真空プロセスを用いて金属酸化物で形成することによって、第 1 の目的が実現できる。また、誘電体層を真空プロセス法或は溶射法で形成すれば、誘電体層の焼成に基づくパネルの反りや割れの発生がなくなり、第 2 の目的も達成される。また、ガラス基板 11、21 の材料として、アルカリ成分が 6.5 重量%以下の硼硅酸ガラスを用いれば、より効果がある。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 銀からなる第 1 の電極が表面に配され、当該電極を覆って第 1 の誘電体層が敷設されている第 1 のプレートと、

第 2 の電極が表面に配設されている第 2 のプレートとが、

前記第 1 及び第 2 の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、

前記第 1 の電極と第 1 の誘電体層の間には、表面に水酸基を生成する金属酸化物からなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  以下の第 1 の金属酸化物層が介挿されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項 2】 前記第 1 の金属酸化物層は、CVD 法で形成されたものであることを特徴とする請求項 1 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 3】 前記第 1 の誘電体層は、厚さが  $5\ \mu\text{m}$  ～  $14\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 4】 前記金属酸化物は、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタニウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化クロム及びそれらの混合物からなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 5】 前記第 1 の誘電体層は、酸化鉛、酸化硼素、酸化珪素及び酸化アルミニウムを含む誘電率 10 以上の酸化鉛系ガラス、

又は、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化硼素、酸化珪素及び酸化カルシウムを含む誘電率 10 以上の酸化ビスマス系ガラスからなることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 6】 前記第 1 の誘電体層を構成するガラスは、酸化チタンが 5 重量% ～ 10 重量% 含有され、誘電率が 13 以上であることを特徴とする請求項 5 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 7】 前記第 2 のプレートには、第 2 の電極の上に、第 2 の誘電体層が配設されており、前記第 2 の電極と第 2 の誘電体層の間には、表面に水酸基を生成する金属酸化物からなる厚さ  $10\ \mu\text{m}$  以下の第 2 の金属酸化物層が介挿されていることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 8】 前記第 2 の金属酸化物層は、CVD 法で形成されたものであることを特徴とする請求項 7 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 9】 前記第 2 の誘電体ガラス層は、厚さが  $5\ \mu\text{m}$  ～  $14\ \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項

7 又は 8 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 10】 前記第 2 の金属酸化物層は、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタニウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化クロム及びそれらの混合物からなる群から選択されたもので構成されていることを特徴とする請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 11】 金属からなる第 1 の電極が表面に配され、当該電極を覆って第 1 の誘電体層が敷設されている第 1 のプレートと、

第 2 の電極が表面に配設されている第 2 のプレートとが、

前記第 1 及び第 2 の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、

前記第 1 の電極は、表面が酸化処理されて金属酸化物の被膜が形成されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項 12】 前記金属は、タンタルまたはアルミニウムであることを特徴とする請求項 11 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 13】 前記第 2 のプレートには、第 2 の電極の上に、第 2 の誘電体層が配設されており、前記第 2 の電極も、金属材料からなり、表面が酸化処理されて金属酸化物の被膜が形成されていることを特徴とする請求項 11 又は 12 記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項 14】 第 1 の電極が表面に配され、当該電極を覆って第 1 の誘電体層が敷設されている第 1 のプレートと、

第 2 の電極が表面に配設されている第 2 のプレートとが、

前記第 1 及び第 2 の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、

前記第 1 の電極は、透明電極と、当該透明電極上に配された金属電極とからなり、

当該金属電極は、表面が酸化処理されて金属酸化物の被膜が形成されていることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項 15】 第 1 の電極が表面に配され、当該電極を覆って第 1 の誘電体層が敷設されている第 1 のプレートと、

第 2 の電極が表面に配設されている第 2 のプレートとが、

前記第 1 及び第 2 の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、

前記第1の誘電体層は、  
真空プロセス法により形成された金属酸化物からなる層であることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項16】 前記金属酸化物は、  
酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化セシウム、酸化アンチモン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウムからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項15記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項17】 前記第1の誘電体層は、  
CVD法により形成された厚さ $3\mu\text{m}\sim 6\mu\text{m}$ の金属酸化物からなる層であることを特徴とする請求項15又は16記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項18】 前記第1の誘電体層は、  
その表面が、酸化マグネシウムからなる保護層で被覆されていることを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項19】 第1の電極が表面に配され、当該電極を覆って第1の誘電体層が敷設されている第1のプレートと、

第2の電極が表面に配設されている第2のプレートとが、  
前記第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、  
前記第1の誘電体層は、  
溶射法によって形成されたガラス層であることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項20】 前記第1の誘電体層は、  
酸化鉛、酸化硼素、酸化硅素、酸化アルミニウムを含むガラス又は、  
酸化燐、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カルシウムを含むガラスからなり、  
その熱膨張係数が $45\times 10^{-7}\sim 50\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項19記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項21】 第1の電極が表面に配され、当該電極を覆って第1の誘電体層が敷設されている第1のプレートと、

第2の電極が表面に配設されている第2のプレートとが、  
前記第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に隔壁によって仕切られた放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、  
前記隔壁は、

第1のプレート上あるいは第2のプレート上に、  
溶射法によって形成されたものであることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項22】 前記隔壁は、

酸化アルミニウム、ムライト及びこれらの混合物からなる群から選択されたもので形成されていることを特徴とする請求項21記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項23】 前記隔壁は、  
第2のプレート上に形成され、  
その表面は、第2の誘電体層によって被覆されていることを特徴とする請求項21または22記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項24】 第1の電極が表面に配され、当該電極を覆って第1の誘電体層が敷設されている第1のプレートと、

第2の電極が表面に配設されている第2のプレートとが、  
前記第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置されると共に、両プレート間に放電空間が形成されているプラズマディスプレイパネルであって、  
前記第1の誘電体層は、

前記第1の電極の上に真空プロセス法によって形成された金属酸化物からなる下層と、

当該下層の上に形成された誘電体ガラスからなる上層とからなることを特徴とするプラズマディスプレイパネル。

【請求項25】 前記第1のプレート及び第2のプレートの少なくとも一方は、  
アルカリ成分が6.5重量%以下の硼硅酸ガラスからなることを特徴とする請求項1～24のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項26】 前記アルカリ成分が6.5重量%以下の硼硅酸ガラスからなるプレートは、  
厚さが $0.1\text{mm}\sim 1.5\text{mm}$ であることを特徴とする請求項25記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項27】 前記硼硅酸ガラスは、  
歪点が $535^{\circ}\text{C}$ 以上であり、熱膨張係数が $51\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項25又は26記載のプラズマディスプレイパネル。

【請求項28】 第1の銀電極が表面に配されている第1のプレートに対して、当該第1の電極の表面に、CVD法を用いて、表面に水酸基を生成する金属酸化物からなる層を形成する第1ステップと、

前記第1ステップで形成した金属酸化物層の上に、誘電体層を形成する第2ステップと、  
前記第2ステップの後に、第1のプレートと、第2の電極が表面に配された第2のプレートとを、第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置すると共に、両プレート間に放電空間を形成する第3ステップとを備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項29】 前記第1ステップでは、  
金属キレートもしくは金属アルコキシド化合物を、CVDのソースとして用いることを特徴とする請求項28記

載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項30】 前記第1ステップでは、亜鉛、ジルコニウム、マグネシウム、チタニウム、珪素、アルミニウム、クロムからなる群から選択された元素の化合物を、CVDのソースとして用いることを特徴とする請求項29記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項31】 前記第2ステップでは、酸化鉛、酸化硼素、酸化珪素及び酸化アルミニウムを含む誘電率10以上の酸化鉛系ガラス、又は、酸化ビスマス、酸化亜鉛、酸化硼素、酸化珪素及び酸化カルシウムを含む誘電率10以上の酸化ビスマス系ガラスを用いて誘電体層を形成することを特徴とする請求項28～30のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項32】 金属材料からなる第1の電極が表面に配されている第1のプレートに対して、酸化処理を施すことによって、当該第1の電極の表面に金属酸化物からなる層を形成する第1ステップと、前記第1ステップで形成した金属酸化物層の上に、誘電体層を形成する第2ステップと、前記第2ステップの後に、第1のプレートと、第2の電極が表面に配された第2のプレートとを、第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置すると共に、両プレート間に放電空間を形成する第3ステップとを備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項33】 前記第1ステップでは、陽極酸化法によって、前記第1の電極の表面に金属酸化物からなる層を形成することを特徴とする請求項32記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項34】 第1の電極が表面に配されている第1のプレートに対して、真空プロセス法を用いて、当該第1の電極を覆うよう誘電体層を形成する第1ステップと、前記第1ステップの後に、前記第1のプレートと、第2の電極が表面に配された第2のプレートとを、第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置すると共に、両プレート間に放電空間を形成する第2ステップとを備えることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項35】 前記第1ステップでは、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ビスマス、セシウム、珪素、アルミニウム、アンチモン、マグネシウムからなる群から選択された元素の化合物を用いて誘電体層を形成することを特徴とする請求項34記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項36】 前記第1ステップと第2ステップとの間に、

更に、

第1ステップの誘電体層の形成に連続して、酸化マグネシウムからなる保護層を真空プロセス法で形成するステップを備えることを特徴とする請求項34又は35記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項37】 前記第1のステップで用いる真空プロセス法は、CVD法であることを特徴とする請求項34～36のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項38】 前記第1ステップでは、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、ビスマス、セシウム、珪素、アルミニウム、アンチモン、マグネシウムからなる群から選択された元素のキレート又はアルコキシド化合物を、CVDのソースとして用いることを特徴とする請求項37記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項39】 第1の電極が表面に配されている第1のプレートに対して、溶射法を用いて、第1の電極の表面を覆うよう誘電体層を形成する第1ステップと、前記第1ステップの後に、前記第1のプレートと、第2の電極が表面に配された第2のプレートとを、第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置すると共に、両プレート間に放電空間を形成する第2ステップとからなることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項40】 前記第1ステップでは、溶射の材料として、酸化鉛、酸化硼素、酸化珪素、酸化アルミニウムを含むガラス又は、酸化燐、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化カルシウムを含むガラスで、熱膨張係数が $45 \sim 50 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ のものをを用いることを特徴とする請求項39記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項41】 第1の電極が表面に配されている第1のプレートに対して、溶射法で、隔壁を形成する第1ステップと、前記第1ステップの後に、前記第1のプレートと、第2の電極が表面に配された第2のプレートとを、第1及び第2の電極を対向させた状態で平行に配置すると共に、両プレート間に前記隔壁で仕切られた放電空間を形成する第2ステップとからなることを特徴とするプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項42】 前記第1ステップでは、溶射の材料として、酸化アルミニウム、ムライト及びこれらの混合物から選択されたものをを用いることを特徴とする請求項41記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項43】 前記第1ステップの後に、

第1ステップで形成した隔壁の表面を覆うよう誘電体層を形成することを特徴とする請求項42又は43記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【請求項44】 前記第1ステップでは、アルカリ成分が6.5重量%以下の硼硅酸ガラスからなるプレートを第1のプレートとして用いることを特徴とする請求項28～43のいずれかに記載のプラズマディスプレイパネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表示デバイスなどに用いるプラズマディスプレイパネル及びその製造方法に関するものであって、特に、高品位のディスプレイに適したプラズマディスプレイパネルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ハイビジョンをはじめとする高品位で大画面のテレビに対する期待が高まっている中で、CRT、液晶ディスプレイ（以下、LCDと記載する）、プラズマディスプレイパネル（Plasma Display Panel、以下PDPと記載する）といった各ディスプレイの分野において、これに適したディスプレイの開発が進められている。

【0003】従来からテレビのディスプレイとして広く用いられているCRTは、解像度・画質の点で優れているが、画面の大きさに伴って奥行き及び重量が大きくなる点で40インチ以上の大画面には不向きである。また、LCDは、消費電力が少なく、駆動電圧も低いという優れた性能を有しているが、大画面を作製するのに技術上の困難性があり、視野角にも限界がある。

【0004】これに対して、PDPは、小さい奥行きでも大画面を実現することが可能であって、既に40インチクラスの製品も開発されている。PDPは、大別して直流型（DC型）と交流型（AC型）とに分けられるが、現在では大型化に適したAC型が主流となっている。図13は、従来の交流面放電型PDPの一例を示す要部斜視図である。

【0005】図13において、101は前面ガラス基板（フロントパネル）、105は背面ガラス基板（バックパネル）であり、ソーダライムガラスからなる基板である。前面ガラス基板101の表面上には、表示電極102が配設され、その上から、コンデンサの働きをする誘電体層103で覆われ、更に酸化マグネシウム（MgO）からなる誘電体保護層104で被覆されている。

【0006】一方、背面ガラス基板105上にアドレス電極106が配設され、その上を誘電体層107が覆い、その上に隔壁108や蛍光体層109が設けられており、隔壁108の間隙には放電ガスが封入されて放電空間110となっている。表示電極102やアドレス電極106としては、銀電極やCr-Cu-Cr電極などが広く用いられており、銀電極は印刷法で容易に形成す

ることができる。

【0007】ディスプレイの高品位化に対する要求が高まる中で、PDPにおいても微細なセル構造のものが望まれている。例えば、従来のNTSCではセル数が640×480で、40インチクラスではセルピッチが0.43mm×1.29mm、1セル面積が約0.55mm<sup>2</sup>であったが、フルスペックのハイビジョンテレビの画素レベルでは、画素数が1920×1125となり、42インチクラスでのセルピッチは0.15mm×0.46mm、1セルの面積は0.072mm<sup>2</sup>の細かさとなる。

【0008】セル構造が微細になると、放電電極（表示電極）間の距離が短くなるばかりでなく、放電空間も狭くなるため、誘電体層におけるコンデンサとしての容量を従来と同じだけ確保しようとすれば、誘電体層の膜厚を従来よりも薄くすることが必要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところが、誘電体層に使用されているガラス（酸化鉛系ガラスや酸化ビスマス系ガラス）は、電極に使用されている金属材料との濡れ性が悪いので、これらの電極上に誘電体層を薄く且つ均一的にコートすることは困難で、絶縁耐圧が問題となる。特に、銀電極の場合は、Cr-Cu-Cr電極などと比べて、電極表面の凹凸が大きいため、電極上に誘電体層を薄く均一にコートすることが難しく、絶縁耐圧の問題も顕著である。

【0010】このような問題に対して、特開昭62-194225公報には、電極を形成した基板上に、誘電体層を形成するのに先立ってSiO<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を塗着することにより、電極と誘電体層との間に中間膜を形成し、これによって誘電体層を薄く均一的に塗布する技術が記載されている。この公報では、具体的な中間膜の形成方法として、スピンコート法や浸漬法（デッピング法）でシリカ液を500～10000Åの厚さに塗着し焼成する方法が記載され、その他に中間膜の材料を蒸着法やスパッタリング法で塗着する方法も適用できることが記載されている。

【0011】このような技術により、ある程度の耐絶縁性の向上が期待できるが、更に特性の向上を図ることのできる方法が望まれる。また、図13のような構造のPDPを作製する時には、通常、ソーダライムガラスからなるガラス基板上に、電極、誘電体、隔壁などを順に形成していくが、その各工程では、材料を塗布して焼成する方法が用いられている。

【0012】例えば、誘電体層103は、酸化鉛（PbO）、酸化硼素（B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化珪素（SiO<sub>2</sub>）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化アルミニウム（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）から成る比較的低融点（融点500～600℃）で、熱膨張係数が80～83×（10<sup>-7</sup>/℃）の酸化鉛系のガラス材料を20～30μmの厚さで塗布して、焼成すること

によって形成する（例えば、特開平7-105855号公報参照）。

【0013】また、隔壁も、ガラス材料をスクリーン印刷法などで塗布して焼成することによって形成する。ところで、ガラス基板の厚さが薄いと、電極、隔壁、誘電体層、蛍光体層などの焼成（熱処理温度500～600℃）時において、ガラス基板が熱歪を受けることによって、ガラス基板に反りや収縮が生じたり、材料の熱膨張係数の差による熱歪によって、誘電体層や隔壁にクラックが入りやすいという問題もある。そして、誘電体層にクラックが発生すると、絶縁耐圧の低下が生じる。

【0014】従って、ガラス基板はある程度厚いものを用いることが必要であり、このため大型のPDPを作製する場合、重量がかなり大きくなるという問題がある。例えば42インチクラスの場合、ガラス基板の大きさは、約97cm×57cmであるが、反りや収縮を防止するために、ガラス基板の厚みは2.6～2.8mm程度に設定している。

【0015】上記ガラスの比重は2.49g/cm<sup>3</sup>なので、厚さを2.7mmとすると、前面・背面ガラスの重量は約7.4Kgとなり、回路を含めたパネルの重量は、10Kgを越えてしまう（例えば、ディスプレイアンド イメージング、1996年Vol.4, PP96～98）。このような問題を考慮して、比較的歪点の高いガラス基板〔例えばPD-200 旭ガラス（株）製歪点約570℃〕も開発されており、これを用いれば、熱処理工程によるガラス基板の変形（反りや収縮）を低減することが可能ではある（例えばディスプレイアンド イメージング、1996年、Vol.4, PP99～100）。

【0016】しかし、このPD-200のガラスは、比重が2.77g/cm<sup>3</sup>であって、ソーダライムガラスの比重2.49g/cm<sup>3</sup>よりも大きい。また、ヤング率がソーダライムガラスより大きく、熱膨張係数は84×10<sup>-7</sup>/℃とソーダライムガラスと変らない。したがって、実際には、このような高歪点ガラスを用いてもパネルの重量低減に対する大きな効果は期待できない（電子ディスプレイフォーラム97、1997年4月16～18、P6～8参照）。

【0017】本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものであって、誘電体層を薄く形成しても絶縁破壊が発生しにくいようにすることによって、詳細なセル構造のPDPの場合においても、高輝度且つ高信頼性を確保することの可能なPDP並びにPDPの製法を提供することを第1の目的とする。また、ガラス基板の厚さを従来より薄くしても、PDP製造時にガラス基板に割れやうねり等が発生したり、誘電体層や隔壁にクラックが入ったりすることを防止できるPDP並びにPDPの製法を提供することを第2の目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的は、PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の銀電極上に誘電体層をコートする際に、先ず銀電極の表面を、「表面に水酸基（OH基）を生成する金属酸化物」からなる厚さ0.1～10μmの層で被覆し、その上から誘電体層をコートすることにより実現することができる。

【0019】ここで、「表面に水酸基を生成する金属酸化物」とは、空气中に放置すると表面に水酸基（OH基）が生成されるような性質を持つ金属酸化物のことであって、具体的には、ZnO、ZrO<sub>2</sub>、MgO、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等である。CVD法を用いることによって、これを電極の表面上に0.1μm～2μm程度に薄く均一にコートすることができる。

【0020】このようにCVD法によって形成された金属酸化物層は、電極との濡れ性が良く（なじみが良く）、且つ緻密である。しかも、層の表面に水酸基を生成するので、誘電体層の材料として用いられる酸化鉛系ガラスや酸化ビスマス系ガラスとの濡れ性も良好である（例えば、色材69巻9号1996年 P55～63参照）。

【0021】従って、表面に凹凸のある銀電極の上にも、均一で緻密な誘電体層を薄く良好に形成することができるので、誘電体層の厚さを従来よりも薄い15μm以下にしても、絶縁破壊が生じにくいという効果を奏する。よって、上記の構成によれば、誘電体層を薄くして放電電圧の低減とパネル輝度の向上を図ると共に、パネルの信頼性を向上させることが可能となる。

【0022】また、上記第1の目的は、PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の金属電極上に誘電体層をコートする際に、先ず当該金属電極の表面を酸化して、金属酸化物の被膜を形成し、その上から誘電体層をコートすることによっても同様に実現できる。また、上記第1の目的は、PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の電極上に誘電体層をコートする際に、この誘電体層を、真空プロセス法を用いて金属酸化物で形成することによって、あるいは溶射法を用いて形成することによっても実現できる。

【0023】ここで、「真空プロセス」というのは、真空状態の中で薄膜を形成するプロセスを指し、具体的には、CVD、スパッタ、蒸着などである。中でも、CVDによって金属酸化物層を形成すれば、電極上に薄く且つ気泡などの欠陥のない誘電体層を形成することができる。また、誘電体層を真空プロセス法或は溶射法で形成すれば、従来の印刷法で誘電体層を形成する場合に必要な誘電体層の焼成工程は必要なくなるので、誘電体層の焼成に基づくパネルの反りや割れの発生がなくなり、第2の目的も達成される。また、隔壁を溶射法で形成する場合も、隔壁を焼成する必要なくなるので、同様に第2の目的が達成される。



【0024】また、このようなPDPにおいて、フロントパネル及びバックパネルとして用いるガラス基板の材料として、アルカリ成分が6.5重量%以下の硼硅酸ガラス、特に、歪点が $535^{\circ}\text{C}$ 以上、熱膨張係数が $51 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下の硼硅酸ガラスを用いれば、パネルの厚さを従来よりも小さい2mm以下に設定しても、PDPの製造時において、焼成に伴うガラス基板の割れなどの損傷は発生しにくくなるので、第2の目的に対して更に効果がある。

#### 【0025】

##### 【発明の実施の形態】

【実施の形態1】図1は、本実施の形態に係る交流面放電型PDPの要部斜視図、図2は、図1のX-X線矢視断面図、図3は、図1のY-Y線矢視断面図である。なお、これらの図では便宜上セルが3つだけ示されているが、実際には赤(R)、緑(G)、青(B)の各色を発光するセルが多数配列されてPDPが構成されている。

【0026】各図に示すように、このPDPは、前面ガラス基板(フロントパネル)11の上に、銀からなる放電電極(表示電極)12、金属酸化物層13a及び誘電体ガラス層13が配されてなる前面パネル10と、背面ガラス基板(バックパネル)21の表面にアドレス電極22、金属酸化物層23a、誘電体ガラス層23、隔壁24、R、G、B各色の蛍光体層25が配されてなる背面パネル20とを張り合わせ、前面パネル10と背面パネル20との間に形成される放電空間30内に放電ガスが封入された構成であって、以下に示すように作製される。

【0027】前面パネル10の作製：前面パネル10は、前面ガラス基板11の表面上に、放電電極(表示電極)12をストライプ状に形成し、その上にCVD法で金属酸化物層13aを形成する。その上に、誘電率 $\epsilon$ が10以上のガラス材料で誘電体ガラス層13を形成し、更に誘電体ガラス層13の表面上に保護層14を形成することによって作製する。

【0028】以下、フォトリソ法による放電電極12の形成について、図4を参照しながら説明する。まず、前面ガラス基板11の表面上に、フォトリソを厚さ $5\mu\text{m}$ で塗布する(図中II)。このフォトリソに対し、放電電極12を形成しようとするところだけを露光する(図中III)。そして、これを現像してフォトリソの露光した部分を取り除く(図中IV)。

【0029】スクリーン印刷法で、銀電極用ペーストを前面ガラス基板11上のレジストを取り除いた部分に埋め込む(図中V)。乾燥した後、剥離液を用いるなどしてレジストのみを剥離する。そして、塗布したAgを焼成することによって、銀電極(放電電極)12を形成する(図中VI)。

【0030】(金属酸化物層、誘電体ガラス層及び保護層の形成について)図5を参照しながら、CVDによ

て金属酸化物層を形成する方法について説明する。図5は、金属酸化物層13a、23a並びに保護層14を形成する際に用いるCVD装置の概略図である。

【0031】このCVD装置は、熱CVD及びプラズマCVDのいずれも行うことができるものであって、CVD装置本体45の中には、ガラス基板47(図1における放電電極12や誘電体ガラス層13を形成した前面ガラス基板11)を加熱するヒータ部46が設けられ、CVD装置本体45内は排気装置49で減圧にすることができるようになっている。また、CVD装置本体45の中にプラズマを発生させるための高周波電源48が設置されている。

【0032】Arガスボンベ41a、41bは、キャリアであるアルゴン[Ar]ガスを、気化器(バブラー)42、43を経由してCVD装置本体45に供給するものである。気化器42には、金属酸化物層を形成するための原料(ソース)である金属のキレートまたはアルコキシド化合物が、加熱された状態で貯えられており、Arガスボンベ41aからArガスを吹き込むことによって、この原料を蒸発させてCVD装置本体45に送り込むことができるようになっている。

【0033】気化器42に貯える化合物の具体例としては、アセチルアセトン亜鉛 $[\text{Zn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ 、アセチルアセトンジルコニウム $[\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ 、アセチルアセトンマグネシウム $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ 、アセチルアセトンチタン $[\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4]$ 、テトラエトキシシラン(TEOS) $[\text{Si}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_4]$ 、アルミニウムジピバロイルメタン $[\text{Al}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3]$ 、アセチルアセトンアルミニウム $[\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ 、アセチルアセトンクロム $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3]$ などを挙げることが出来る。

【0034】一方、気化器43には、保護層を形成するための原料であるマグネシウム化合物が貯えられている。その具体例としては、アセチルアセトンマグネシウム $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2]$ 、シクロペンタジエニルマグネシウム $[\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ を挙げることが出来る。酸素ボンベ44は、反応ガスである酸素 $[\text{O}_2]$ をCVD装置本体45に供給するものである。

【0035】上記のCVD装置を用いて熱CVD法で金属酸化物層13aの形成を行なう場合は、ヒータ部46の上に、電極が形成された面を上にしてガラス基板47を置き、所定の温度( $250^{\circ}\text{C}$ )に加熱すると共に、反応容器内を排気装置49で減圧にする(数十Torr程度)。そして、気化器42において、ソースとなる金属キレート(またはアルコキシド化合物)を、所定の気化温度に加熱しながら、Arガスボンベ41aからArガスを送り込む。また、これと同時に、酸素ボンベ44から酸素を供給する。

【0036】これによって、CVD装置本体45内に送り込まれるキレート(またはアルコキシド化合物)と酸

10

20

30

40

50

素とが反応し、ガラス基板 47 の電極を配した表面上に、金属酸化物層 13a が形成される。一方、上記の CVD 装置を用いてプラズマ CVD 法で金属酸化物層 13a の形成を行なう場合、上記の熱 CVD の場合とほぼ同様の操作を行なうが、更に高周波電源 48 を駆動して高周波電界 (13.56MHz) を印加することにより、CVD 装置本体 45 内にプラズマを発生させながら、金属酸化物層 13a の形成を行なう。

【0037】以上のようにして、酸化亜鉛 ( $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ), 酸化チタン ( $TiO_2$ ), 酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ), 酸化珪素 ( $SiO_2$ ), 酸化マグネシウム ( $MgO$ ), 酸化クロム ( $Cr_2O_3$ ) といった金属酸化物からなる金属酸化物層 13a を形成するが、熱 CVD 法或はプラズマ CVD 法によれば、金属酸化物が、ガラス基板並びに電極の表面上に緩やかに成長するので、電極の表面が凹凸であっても、その表面の凹凸に沿って緻密な金属酸化物層 13a が形成される。そして、この金属酸化物層 13a は、放電電極 12 の材料である Ag との密着力並びに濡れ性も良好なため、膜に気泡などの欠陥が生じない。

【0038】また、上記の金属酸化物は、その表面に水酸基を形成する性質があるため、金属酸化物層 13a の表面には水酸基が形成されている。従って、この上に形成される誘電体ガラス層 13 の濡れ性が良好となる。なお、金属酸化物層 13a の厚さは、 $0.1\mu m \sim 10\mu m$  が好ましく、中でも  $0.1\mu m \sim 2\mu m$  と薄くすることが好ましい。また、金属酸化物層 13a は、膜が非結晶構造 (アモルファス) となるように形成することが好ましいと考えられる。

【0039】次に、金属酸化物層 13a の上に、誘電率  $\epsilon$  が 10 以上のガラス材料からなる誘電体ガラス層 13 を形成する。ガラス材料としては、酸化鉛系ガラスや酸化ビスマス系ガラスなどを用いる。酸化鉛系ガラスの組成として、例えば、酸化鉛 ( $PbO$ ), 酸化硼素 ( $B_2O_3$ ), 酸化珪素 ( $SiO_2$ ) 及び酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) の混合物を挙げることができ、酸化ビスマス系ガラスの組成として、例えば、酸化ビスマス ( $Bi_2O_3$ ), 酸化亜鉛 ( $ZnO$ ), 酸化硼素 ( $B_2O_3$ ), 酸化珪素 ( $SiO_2$ ), 酸化カルシウム ( $CaO$ ) の混合物を挙げることができる。

【0040】また、上記のガラス組成に、 $TiO_2$  を添加すれば、誘電率  $\epsilon$  を更に向上させることが出来る。ここで、添加する  $TiO_2$  の量を 5 重量%以上とすれば、誘電率  $\epsilon$  は顕著に向上し、 $\epsilon$  を 13 以上とすることも容易である (以下の表 1, 表 2 を参照) が、 $TiO_2$  の含有量が 10 重量%を越えると誘電体ガラス層の光透過率が低下するので、 $TiO_2$  の含有量としては、5~10 重量%とすることが望ましい。

【0041】誘電体ガラス層 13 は、上記のガラス材料の粉末と有機バインダとを混合して誘電体ガラスペース

トを作成し、これをスクリーン印刷法で金属酸化物層 13a の表面に塗布し、焼成することによって (焼成温度は例えば  $540^\circ C$ ) 形成することができる。上記のように、放電電極 12 は、金属酸化物層 13a で被覆され、その表面には水酸基が形成されているので、ガラスに対する濡れ性が良好な状態となっているので、その上から誘電体ガラス層を薄くコートしても、膜に気泡などの欠陥が発生しにくく、平坦な誘電体ガラス層が形成される。

【0042】本実施の形態では、誘電体ガラス層 13 の厚さを、従来の厚さよりも小さく  $15\mu m$  以下に設定する。これは、以下に説明するように、誘電体ガラス層 13 の厚みが小さいほど、パネル輝度を向上する効果と放電電圧を低減する効果があるので、絶縁耐圧が低下しない範囲内であればできるだけ薄く設定するのが望ましいからである。

【0043】放電電極 12 の面積を  $S$ , 誘電体ガラス層 13 の厚さを  $d$ , 誘電体ガラス層 13 の誘電率を  $\epsilon$ , 誘電体ガラス層 13 上の電荷を  $Q$  とすると、放電電極 12 とアドレス電極 22 との間の静電容量  $C$  は、下記式 1 で表される。

$$C = \epsilon S / d \quad \cdots \text{式 1}$$

又、放電電極 12 とアドレス電極 22 との間に印加される電圧を  $V$ , 表示電極 12 上の誘電体ガラス層 13 上にたまる電荷を  $Q$  とすると、 $V$  と  $Q$  との間には下記式 2 の関係がある。

$$V = d Q / \epsilon S \quad \cdots \text{式 2}$$

(ただし放電空間は、放電中はプラズマ状態なので導電体となる。)

上記式 1 において、厚さ  $d$  を小さくすると静電容量  $C$  が大きくなり、上記式 2 において、厚さ  $d$  を小さくすると放電電圧  $V$  が低下することがわかる。つまり、誘電体ガラス層の厚さを薄くすることにより、高容量化と放電電圧の低減を図ることができることがわかる。

【0045】次に、誘電体ガラス層 13 上に  $MgO$  からなる保護層 14 を、CVD 法 (熱 CVD 法あるいはプラズマ CVD 法) を用いて形成する。即ち、上記の CVD 装置を用い、上記の金属酸化物層の形成方法と同様の方法で、気化器 43 の原料を用いることによって、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) からなる保護層を形成する。

【0046】これによって、(100) 面配向 (200) 面配向や (300) 面も含む)、あるいは (110) 面配向の酸化マグネシウムからなる保護層が形成される。背面パネル 20 の作製: まず、背面ガラス基板 21 の表面に、上述した放電電極 12 の形成と同様のフォトリソ法により、アドレス電極 22 を形成する。

【0047】そして、その上に前面パネル 10 の場合と同様に、CVD 法で金属酸化物層 23a を形成し、その上に誘電体ガラス層 13 と同じガラスをスクリーン印刷で塗布し焼成することによって誘電体ガラス層 23 を形

成する。次に、誘電体ガラス層 23 の上に、ガラス製の隔壁 24 を所定のピッチで設置する。

【0048】そして、隔壁 24 に挟まれた各空間内に、赤色 (R) 蛍光体、緑色 (G) 蛍光体、青色 (B) 蛍光体の中の 1 つを配設することによって、蛍光体層 25 を形成する。各色 R, G, B の蛍光体としては、一般的に PDP に用いられている蛍光体を用いることができるが、ここでは次の蛍光体を用いる。

赤色蛍光体 :  $(Y_xGd_{1-x})BO_3:Eu^{3+}$

緑色蛍光体 :  $Zn_2SiO_4:Mn$

青色蛍光体 :  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  或は  $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$

前面パネル 10 及び背面パネル 20 の張り合わせによる PDP の作製 : 前述のようにして作製した前面パネル 10 と背面パネル 20 とを、封着用ガラスを用いて張り合わせると共に、隔壁 24 で仕切られた放電空間 30 内を高真空 ( $8 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ ) に排気した後、所定の組成の放電ガスを所定の圧力で封入することによって PDP が作製される。

【0049】なお、本実施形態では、PDP のセルサイズは、40 インチクラスのハイビジョンテレビに適合するように、隔壁 24 のピッチを 0.2 mm 以下、放電電極 12 の電極間距離を 0.1 mm 以下に設定する。また、封入する放電ガスの組成は、従来から用いられている He-Xe 系であるが、セルの発光輝度の向上を図るために、Xe の含有量を 5 体積% 以上とし、封入圧力を 500 ~ 760 Torr に設定する。

【0050】以上のようにして作製された PDP は、誘電体ガラス層 13 の厚さが小さく設定されているので、放電電圧が低減され、動作時にパネル各構成部位に掛かる負荷が低減される。また、各電極 (表示電極 12 及びアドレス電極 22) と誘電体ガラス層 13, 23 とが、金属酸化物層 13a, 23a を介して緻密に結合した構造であって、誘電体ガラス層 13, 23 における気泡の発生を極めて少なくすることができる。

【0051】従って、誘電体ガラス層 13 の厚さは薄くても、絶縁耐圧は向上されるので、繰り返しの使用に対しても、高いパネル輝度や低い放電電圧といった優れた初期性能を長期にわたって維持することができ、PDP を信頼性の優れたものとすることができる。なお、本実施形態においては、前面パネル 10 側及び背面パネル 20 側の双方において、金属酸化物層を形成し、その上に誘電体ガラス層を形成する例を示したが、前面パネル 10 側或は背面パネル 20 側だけにこれを適用することもできる。また、背面パネル 20 側に、誘電体ガラス層が形成されていない PDP においては、前面パネル 10 側だけにこれを適用することができる。

【0052】また、もともと銀電極の上に誘電体ガラス層を薄く形成することが難しく、CVD 法で金属酸化物層を形成することによる効果が大きいので、本実施の形

態においては、放電電極 12 及びアドレス電極 22 が銀電極の場合について説明したが、Cr-Cu-Cr 電極などの場合においても、同様に実施することは可能である。

【0053】また、本実施の形態においては、金属酸化物層 13a, 23a を、ガラス基板 11, 21 の片面側全体にコートしたが、電極 12, 22 の表面付近だけをコートしてもよく、同様の効果を奏する。

【実施の形態 2】本実施の形態の PDP は、実施の形態 1 と同様であるが、誘電体ガラス層 13, 23 は設けられておらず、金属酸化物層 13a, 23a が誘電体層を兼ねている。

【0054】即ち、この PDP では、金属酸化物層 13a, 23a が、誘電体層としての機能も果たするのであるが、金属酸化物層 13a, 23a が薄すぎると誘電体層として機能しにくいので、金属酸化物層 13a, 23a の厚さは  $3 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲に設定する。好ましくは、 $3 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$  程度に設定する。この金属酸化物としては、実施の形態 1 で挙げた、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化クロムの他に、酸化ビスマス、酸化セシウム、酸化アンチモンなども挙げることができる。

【0055】なお、放電電極及びアドレス電極としては、上述した銀電極や Cr-Cu-Cr 電極をはじめとして、通常、PDP に用いられてる金属電極を用いることができる。本実施の形態のように、CVD 法によって、金属酸化物からなる誘電体層を形成すれば、凸凹のある電極の表面に対しても、緻密且つ均一的な層を形成することができる。

【0056】従って、この方法によれば、誘電体層の厚さを  $3 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$  程度と、従来の一般的な厚さ ( $20 \sim 30 \mu\text{m}$ ) と比べてかなり薄く設定しても、膜の欠陥のない誘電体層を形成することができ、絶縁破壊は生じにくい。また、従来のように誘電体ガラスの材料を塗布して焼成することによって誘電体層を形成する場合、焼成温度が高くなりすぎないように、酸化鉛を含むガラスを用いていたが、本実施の形態のように金属酸化物層 13a, 23a が誘電体層を兼ねる構造にすれば、金属酸化物層 13a, 23a は、CVD という真空プロセスで形成されるので、焼成工程なしで誘電体層を形成することができる。従って、用いるガラス基板が薄くても、誘電体層の焼成時に熱歪みによるガラス基板の反りや割れの発生を少なくできる。また、酸化鉛を含有しない誘電体層とすることもできる。

【0057】また、上記のように、CVD 法で誘電体層を兼ねる金属酸化物層を形成した後に、更に、この金属酸化物層の表面に CVD 法で酸化マグネシウムの保護層を形成してもよい。この場合、実施の形態 1 で説明した CVD 装置を用いて、誘電体層を兼ねる金属酸化物層と

保護層とを連続的に形成すれば、外気に触れない状態で両層の境界面が形成されるので、高品質の保護層を形成することができる。

【0058】〔実施の形態3〕図6及び図7は、本実施の形態に係るPDPのフロントパネルの断面図である。図6において、51は前面ガラス基板、52は表示電極であって、この表示電極52は、透明電極53と金属電極54とから構成されている。金属電極54は、透明電極53より幅が狭く、透明電極53の上に重ねて配されている。また、55は下側の誘電体層、56は上側の誘電体層、57は保護層であって、表示電極52の上から誘電体層55、56がコートされている。

【0059】なお、図6ではバックパネル側は省略されているが、本実施の形態のPDPには、背面ガラス基板上にアドレス電極、隔壁、蛍光体層が配されてなる公知のバックパネルが用いられ、フロントパネルとバックパネルとが張り合わせられ、両パネル間に形成される放電空間内に放電ガス（ネオン9.5%とキセノン5%）が封入されてPDPが構成されている。

【0060】図6のフロントパネルは、前面ガラス基板51の表面に、酸化スズやITO（Indium Tin Oxide）等の酸化金属材料を用いて透明電極53を形成し、その上からAg材料を印刷したり或はCr-Cu-Crを順に重ねて蒸着することによって、金属電極54を形成し、その上から、以下に説明するように、誘電体層55、誘電体層56、保護層57を順に被覆することによって作製することができる。

【0061】下側の誘電体層55は、フリットガラス（鉛ガラス）を塗布し焼成することにより形成する。上側の誘電体層56は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化セシウム、酸化アンチモン等の金属酸化物からなる層であって、蒸着、スパッタ、CVD法等の真空プロセスによる方法を用いて形成する。

【0062】ここでは、安全性、材料コスト、下地との反応性の面を考慮して、下側の誘電体層55として、実施の形態1で説明したCVD法で、チタンキレートソースとして用い、酸化チタンからなる層を形成するものとする。また、保護層57についても、同様に、CVD法によって酸化マグネシウムの層を形成する。

【0063】ここで、誘電体層56及び保護層57の形成は、CVD法で連続的に行なう。即ち、表示電極52及び下側の誘電体層55を形成した前面ガラス基板51をCVD装置に装着して、表示電極52の上に、先ず誘電体層56を形成し、引き続き保護層57を形成する。この連続的なCVDプロセスによって、大気中からダストの混入が抑えられるばかりでなく、誘電体層56の表面における油脂成分や窒素の吸着等が抑えられるため、誘電体層56及び保護層57の界面の接合が良好となり、剥離や割れ等が生じにくい良質の膜を得ることがで

きる。

【0064】また、上記のPDPにおいて、図7に示すように、下側の誘電体層55を設けず、金属電極54の上に直接、真空プロセス（CVD）によって誘電体層56を数 $\mu\text{m}$ の厚さで形成するようにしてもよく、この場合、上記実施の形態2と同様のパネル構成となる。このように誘電体層を真空プロセス法で形成することにより、誘電体層を大気中で行う場合よりも、使用できる材料の選択範囲が広がるので、屈折率、透過率の良好な材料を選択できるようになる。

【0065】例えば、酸化マグネシウムの保護層57の厚さを500nmとし、誘電体層56を、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化シリコンから選択した材料を用いて、厚さ5 $\mu\text{m}$ 以上で形成することにより、フロントパネルの透過率を90%程度以上とすることが可能である。

〔実施の形態4〕図8及び図9は、本実施の形態のPDPのフロントパネルの断面図であって、図6、7と同様、バックパネル側は省略されている。図中、61はガラス基板、62は表示電極、65はフリットガラスからなる誘電体層、66はMgOからなる保護層である。

【0066】図8のフロントパネルにおいて、表示電極62は、金属電極63の表面に酸化被膜64が形成された構成であって、この表示電極62の上から誘電体層65がコートされている。図8の構造のフロントパネルは、後面ガラス基板61の表面に、表面に酸化被膜を形成することのできる金属を電極材料として金属電極63を形成し、これを酸化処理して、金属電極63の表面に酸化被膜64を形成し、更にフリットガラスを印刷及び焼成して誘電体層65を形成することによって作製することができる。

【0067】ここで、金属電極63の材料としてアルミニウム或はタンタルを用い、金属電極63を陽極として電解を行う陽極酸化法で酸化処理すれば、酸化被膜64を緻密に形成することができる。なお、タンタルは比抵抗値が高いので、大面積のディスプレイにおいてタンタルの金属電極を形成する場合には、金属電極の構造を、タンタルの間に銅などの高導電性の金属を挟み込んだ構造とすればよい。例えば、タンタル-銅-タンタルの3層構造の電極は、スパッタ法によって、タンタル層、銅層、タンタル層を順に形成し、その後、電極として残す部分以外をエッチングで除去することによって形成することができる。

【0068】図9のフロントパネルでは、表示電極62は、透明電極62aと金属電極63とからなり、この金属電極63の表面に酸化被膜64が形成された構成であって、この表示電極62の上から誘電体層65がコートされている。ここで、金属電極63は、透明電極62aの片側部を覆うように透明電極62aの上に積層されて形成されている。

【0069】図9の構造のフロントパネルは、後面ガラス基板61の表面に、酸化スズやITO (Indium Tin Oxide) 等の酸化金属材料を用いて透明電極62aを形成し、その上からアルミニウム或はタンタルを電極材料として金属電極63を形成し、これを上記と同様に酸化処理して、金属電極63の表面に酸化被膜64を形成し、更に、誘電体層65を形成することによって作製することができる。

【0070】このような図8並びに図9のフロントパネルによれば、金属電極63の表面が緻密な酸化被膜64によって覆われているので、誘電体層65の濡れがよくなり、気泡の発生等による製膜不良の発生が少なくなる。従って、誘電体層65を薄く形成しても、絶縁破壊は防止することができる。即ち、高い耐電圧が実現できると共に、耐電圧不良による歩留まり低下を低減することができる。

【0071】なお、本実施の形態では、誘電体層の上に保護層が形成されているPDPについて説明を行ったが、誘電体層と保護層とを兼ねる層として、真空プロセスにより酸化マグネシウム層を形成することも可能であって、この場合の膜厚は3~5 $\mu$ m程度が適当である。

【実施の形態5】

(PDPの全体的な構造及び製法) 図10は、本実施の形態に係る交流面放電型PDPの概略断面図である。図10ではセルが1つだけ示されているが、赤、緑、青の各色を発光するセルが多数配列されてPDPが構成されている。

【0072】なお、実施の形態1では背面パネル側にも誘電体層が配設されていたが、本実施形態では、背面パネル側には誘電体層は配設されていない。このPDPは、低アルカリ含有量(アルカリ含有量6.5重量%以下)の硼硅酸ガラスから成る前面ガラス基板71上に、放電電極(表示電極)72と誘電体層73が配されたフロントパネルと、同じくアルカリ含有量の少ない硼硅酸ガラスからなる背面ガラス基板75上にアドレス電極76、隔壁77、蛍光体層78が配されたバックパネルとを張り合わせ、この両パネル間に形成される放電空間79内に放電ガスが封入された構成となっている。

【0073】低アルカリ含有量の硼硅酸ガラスは、液晶用として実用化されており、例えば、高歪点(520℃~670℃)、低熱膨張係数(45~51 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )で、大きさ550mm $\times$ 650mm程度、厚さ1.1mm~0.7mmのものが液晶用に用いられている[例えばニューセラミックス(1995)No3, エレクトロニクスセラミックス26[126]P1~10, 1995年]。

【0074】このように低アルカリ含有量の硼硅酸ガラスをガラス基板に用いれば、板厚を従来より薄く2mm以下にしても、PDP製造工程でのガラス基板の熱歪みによる反りを小さく抑えることができる。以下、このP

DPの作製方法を示す。

前面パネルの作製：前面パネルは、前面ガラス基板71上に放電電極72を形成し、その上から、CVD法もしくはプラズマ溶射法を用いて誘電体層73を被覆し、更に誘電体層73の表面上に保護層74を形成することによって作製する。

【0075】放電電極72は、銀電極であって、銀電極用のペーストをスクリーン印刷した後に焼成する方法で形成する。CVD法によって誘電体層73を形成する場合は、実施の形態1で説明した熱CVD法並びにプラズマCVD法を用いて、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ や $\text{SiO}_2$ からなる層を形成する。

【0076】プラズマ溶射法によって誘電体層73を形成する場合は、詳しくは後述するが、鉛系或は磷酸系のガラスの層を形成する。保護層74については、実施の形態1と同様、CVD法を用いて、(110)面や(100)面配向の緻密な結晶構造の酸化マグネシウムの層を形成する。このように、CVD法又はプラズマ溶射法を用いれば、ガラス基板を比較的低温(350℃以下)に保ちつつ誘電体層を形成することができる。即ち、従来のガラス材料を印刷して焼成する場合のようにガラス基板を500℃以上の高温にさらすことがないので、ガラス基板の熱歪みによる反りなどの損傷が防止される。

【0077】背面パネルの作製：背面ガラス基板75上に、銀電極用のペーストをスクリーン印刷しその後焼成する方法によってアドレス電極76を形成する。次に、隔壁77を形成する。本実施の形態では、後で詳述するように、隔壁77をプラズマ溶射法で形成する。

【0078】そして、隔壁77に挟まれた各空間内に、各色蛍光体を配設することによって蛍光体層78を形成する。

パネル張り合わせによるPDPの作製：実施の形態1と同様、前面パネルと背面パネルとを張り合せると共に、放電空間79内を高真空に排気した後、放電ガスを所定の圧力で封入することによってPDPを作製する。

【0079】本実施の形態では、放電ガスとしてNe-Xe系のガスを使用する。

(プラズマ溶射法による誘電体層並びに隔壁の形成方法について) 図12は、本実施形態のPDPにおいて、誘電体層並びに隔壁を形成する際に用いるプラズマ溶射装置の概略図である。図12のプラズマ溶射装置において、81は陰極、82は陽極、83は電源、84は直流アーク、85は作動ガス、86はアークプラズマジェット、87はノズル、88は溶射される誘電体材料もしくは隔壁材料、89は誘電体材料供給ポートである。

【0080】なお、図12においては、隔壁を形成するために、表面に電極等を形成したガラス基板90の上にドライフィルム91を置いた状態でプラズマ溶射を行っている様子が示されているが、誘電体層を形成する時には、ドライフィルム91は使用せず、表面に電極を形成

したガラス基板の表面全体にプラズマ溶射を行う。上記プラズマ溶射装置を用いて誘電体層を形成するときには、先ず、表面に放電電極を形成したガラス基板を、プラズマ溶射装置にセットし、装置内を減圧する（0.2 Torr）。

【0081】次に、陰極81と陽極82の間に電源83を用いて電界を印加しながら直流アーク84を発生させる。それと共に、作動ガス（アルゴンガス）85を流して、アークプラズマジェットを生成させる。次に、誘電体材料88を粉末供給ポート89から供給し、ガラス基板に沿って溶射ノズル87を走査させながら溶射させることによって誘電体層を形成する。

【0082】誘電体材料88としては、鉛系のガラス或は磷酸系のガラスの粉末（熱膨張係数 $45 \sim 50 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、軟化点 $700 \sim 720^{\circ}\text{C}$ ）を用いる。次に、上記プラズマ溶射装置で、隔壁を形成する方法について説明する。図12に示すように、隔壁を形成しようとする部分に開口部92を持つドライフィルム（感光性のドライフィルム）91（もしくは同様の開口部を持つマスク）を、表面に電極を形成したガラス基板90の表面上に積層させて、プラズマ溶射装置にセットし、上記と同様に、アークプラズマジェットを生成させる。

【0083】次に、隔壁材料88を粉末供給ポート89から供給し、ガラス基板上の開口部92に沿って溶射ノズル87を走査させながら溶射することによって隔壁を形成し、その後ドライフィルム91（もしくはマスク）を剥離する。隔壁材料88としては、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）やムライト（ $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ）の粉末を用いる。

【0084】なお、本実施の形態では、プラズマ溶射法で隔壁77をアドレス電極76と平行に形成する例を示したが、同様にプラズマ溶射法を用いて隔壁をアドレス電極と直交する方法に形成することもできる。また、本実施の形態では、バックパネル側には誘電体層を形成していないが、実施の形態2と同様に、バックパネル側にも誘電体層を設けることもできる。この場合、バックパネルの作成に際して、誘電体層と隔壁の両方を、焼成なしで形成することができるので、薄い背面ガラス基板を用いたとしても極めて反りは発生しにくい。

【0085】また、バックパネルの作製に際して、プラズマ溶射法で隔壁77を形成した後に、CVD法あるいはプラズマ溶射法で誘電体層80を形成することによって、図11に示すように、誘電体層80が隔壁77の表面並びにアドレス電極76を覆うようなパネル構成とすることもできる。隔壁をプラズマ溶射法で形成すると、従来の製法による隔壁と比べて多孔性の隔壁となりやすいので、隔壁から放電空間に対してガス（アウトガス）が発生しこれによってPDPが劣化することも考えられるが、図11のように隔壁の表面を誘電体層で覆うパネル構成とすれば、このアウトガスを防止することができ

る。

【0086】（本実施の形態の製法と従来の製法との効果の比較）従来のように、鉛系ガラス（熱膨張係数 $80 \sim 83 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を印刷し焼成（焼成温度 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ ）する方法で誘電体層を形成する場合には、膨張係数の差に基づく熱歪によって誘電体層にクラックが入りやすい。また、隔壁も、従来のガラス材料を塗布して焼成する方法で形成すると、熱歪によって隔壁にクラックが入りやすい。

【0087】また、仮に、誘電体層や隔壁の材料として熱膨張係数の低いガラスを用いたとしても、熱膨張係数が低い（ $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下）のガラスは軟化点が高い（ $700^{\circ}\text{C}$ 以上）ので焼成温度を高く設定する必要があり、結局、焼成時にガラス基板の反りや誘電体層、隔壁へのクラックなどが生じやすいということが言える。

【0088】これに対して、本実施の形態のように、CVD法や溶射法で誘電体層を形成したり、溶射法で隔壁を形成すれば、誘電体層並びに隔壁の形成時に、従来の印刷法のように焼成を必要としない。従って、PDPの製造工程において、ガラス基板や誘電体層や隔壁が、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の高温にさらされるのを回避することができ、ガラス基板や誘電体層や隔壁に生じる熱歪が極めて小さくなる。よって、用いるガラス基板の厚さを小さくしても、ガラス基板の反りや誘電体層、隔壁におけるクラックの発生は防止できる。

【0089】また、ガラス基板として、低アルカリ含有量の硼珪酸ガラスを用いれば、従来のソーダライムガラスよりも熱膨張係数が低いのでより効果的である。また、焼成炉で多量のエネルギーを使うこともないので、省エネルギーにも寄与する。更に、焼成を必要としないため、誘電体層や隔壁の材料には鉛を含有させる必要はなく、鉛非含有の誘電体層や隔壁を作成できるという利点もある。

【0090】（その他の事項）なお、上記実施の形態1～5においては、誘電体層をガラス基板の片面側全体にコートしたが、電極の表面付近だけをコートするようにしてもよい。また、上記実施の形態1～5においては、隔壁を背面ガラス基板上に固着してバックパネルを構成する例を示したが、本発明は、これに限定されることなく、例えば隔壁がフロントパネル側に取り付けられたもの等にも適用でき、一般的なAC型のPDPに対して適用することができる。

【0091】また、上記実施の形態1～5においては、交流面放電型PDPについて説明したが、本発明は、これに限らず対向電極型PDPにおいても適用できる。

【0092】

【実施例】 【実施例1】

【0093】

【表1】

試料 番号	第1, 2の 電極材料	第1, 2電極上の 金属酸化物 CVD法 による	第1, 2電極上の誘電体ガラス組成 (重量%)					ガラスの 誘電率 $\epsilon$	ガラスの 膜厚	150V, 30kHzでの エージング後の 耐圧不良(20枚中)	パネル輝度 cd/m <sup>2</sup>
			PbO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>				
1	Ag	CVD法 による ZnO(0.5 $\mu$ m)	78	11	10	1	0	10	13 $\mu$ m	0	515
2	Ag	" ZrO <sub>2</sub> (0.1 $\mu$ m)	65	19	12	3	0	11	14 $\mu$ m	0	512
3	Ag	" MgO(0.2 $\mu$ m)	73	10	5	2	10	20	13 $\mu$ m	0	516
4	Ag	" TiO <sub>2</sub> (0.5 $\mu$ m)	74	10	5	10	5	13	13 $\mu$ m	0	513
5	Ag	" SiO <sub>2</sub> (2.0 $\mu$ m)	74	10	5	10	5	13	5 $\mu$ m	0	526
6	Ag	" Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.5 $\mu$ m)	74	10	5	10	5	13	8 $\mu$ m	0	520
8	Ag	" Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1.0 $\mu$ m)	74	10	5	10	5	13	10 $\mu$ m	0	520
9	Cr-Cu-Cr	" SiO <sub>2</sub> (5.0 $\mu$ m)	0	0	0	0	0	—	0 $\mu$ m	1	535
10	Cr-Cu-Cr	" Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.0 $\mu$ m)	0	0	0	0	0	—	0 $\mu$ m	1	540
11	Cr-Cu-Cr	" ZnO(6 $\mu$ m)	0	0	0	0	0	—	0 $\mu$ m	1	530
12	Ag	+ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.1 $\mu$ m) SiO <sub>2</sub> (0.3 $\mu$ m)	74	10	5	10	5	13	12 $\mu$ m	0	520
13*	Ag	なし	74	10	5	10	5	13	20 $\mu$ m	10	475

【0094】

【表2】

試料 番号	第1, 2の 電極材料	第1, 2電極上の 金属酸化物 CVD法 による	第1, 2電極上の誘電体ガラス組成 (重量%)						ガラスの 誘電率 $\epsilon$	ガラスの 膜厚 $\mu\text{m}$	200V, 40KHzでの エージング後の 漏れ電流 (20枚中)	パネル輝度 $\text{cd}/\text{m}^2$
			$\text{B}_2\text{O}_3$	ZnO	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{TiO}_2$				
14	Ag	CVD法 による ZnO (0.1 $\mu\text{m}$ )	45	23	22	5	5	0	12	14 $\mu\text{m}$	0	510
15	Ag	" ZrO <sub>2</sub> (0.3 $\mu\text{m}$ )	45	20	20	5	5	5	18	13 $\mu\text{m}$	0	512
16	Ag	" MgO (0.5 $\mu\text{m}$ )	30	37	10	3	10	10	24	13 $\mu\text{m}$	0	513
17	Ag	" TiO <sub>2</sub> (1.0 $\mu\text{m}$ )	40	25	23	2	3	7	20	12 $\mu\text{m}$	0	515
18	Ag	" SiO <sub>2</sub> (1.0 $\mu\text{m}$ )	"	"	"	"	"	"	"	11 $\mu\text{m}$	0	515
19	Ag	" Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ )	"	"	"	"	"	"	"	12 $\mu\text{m}$	0	514
20	Ag	" Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.3 $\mu\text{m}$ )	"	"	"	"	"	"	"	12 $\mu\text{m}$	0	514
21	Cr-Cu-Cr	" ZnO (6 $\mu\text{m}$ )	0	0	0	0	0	0	—	0	1	520
22	Cr-Cu-Cr	" Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5 $\mu\text{m}$ )	0	0	0	0	0	0	—	0	2	519
23	Ag	" SiO <sub>2</sub> (0.5 $\mu\text{m}$ ) TiO <sub>2</sub> (0.2 $\mu\text{m}$ )	40	25	23	2	3	7	20	10 $\mu\text{m}$	0	520
24*	Ag	なし	40	25	23	2	3	7	20	15 $\mu\text{m}$	8	480

\* 試料番号No.13, 24は比較例

【0095】実施の形態1及び実施の形態2に基づいて、表1、表2に示すPDPを作製した。No. 1~8およびNo. 12及びNo. 14~20は、実施の形態1に基づく実施例であって、放電電極及びアドレス電極は、銀電極である。No. 9~11及びNo. 21, 22は実施の形態2に基づく実施例であって、放電電極及びアドレス電極は、Cr-Cu-Cr電極である。

【0096】表1に示されるように、No. 1~8およびNo. 12のPDPは、誘電体ガラス層13, 23

を、 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のガラスで作成した。その誘電率 $\epsilon$ は、ガラスの組成の違いにより、10~20の範囲内で異なった値をとっている。また、誘電体ガラス層13, 23の厚さは、5~14  $\mu\text{m}$ の範囲内で設定した。

【0097】放電ガスは、Xeの含有量が5体積%のHe-Xe系の混合ガスであって、600 Torrの封入圧で封入した。表2に示されるように、No. 14~20のPDPは、誘電体ガラス層13及び誘電体ガラス層



23は、 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2$ 系のガラスであって、その誘電率 $\epsilon$ は12～24の範囲で設定されている。また、放電ガスは、Xeの含有量が7体積%のHe-Xe系の混合ガスを用い、600 Torrの封入圧で封入した。

【0098】これらNo. 1～24のすべてのPDPについて、以下の条件は共通である。蛍光体層は、青色蛍光体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、緑色蛍光体として、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、赤色蛍光体として、 $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ 粒子（平均粒径2.0  $\mu\text{m}$ ）を用いた。セルサイズは、42インチのハイビジョンテレビ用のディスプレイに合わせて、隔壁24の高さは0.15 mm、隔壁24の間隔（セルピッチ）は0.15 mmに設定し、放電電極12の電極間距離は0.05 mmに設定した。

【0099】MgO保護層14は、プラズマCVD法で作製し、そのソースとして、Magnesium Acetylacetonate [ $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ]を用いた。プラズマCVDの条件として、気化器の温度は125℃、ガラス基板47の加熱温度は250℃とした。Arガスの流量は1 L/分、酸素の流量は2 L/分で、ガラス基板47の上に1分間流し、10 Torrに減圧し、13.56 MHzの高周波電界を300 Wで20秒間印加した。

【0100】なお、MgO保護層14の膜形成速度は0.1  $\mu\text{m}/\text{分}$ であって、形成した厚さは1.0  $\mu\text{m}$ である。このようにして形成したMgO保護層について、X線解析によって結晶の配向を調べたところ、全ての試料において(100)面に配向していた。

【比較例1】表1におけるNo. 13、表2におけるNo. 24のPDPは、比較例であって、電極上に金属酸化物層をコートしていない以外は、No. 12、23のPDPと同様の設定にした。

#### 【0101】〔実験〕

実験1：以上のようにして作製したNo. 1～24のPDPについて、放電維持電圧150 V程度、周波数30 KHz程度で放電させて、パネル輝度（初期値）を測定

した。

【0102】この実験結果は、上記表1に併記されている。

実験2：No. 1～24のPDPを20枚ずつ作製し、加速寿命テストに供した。この加速寿命テストでは、通常の使用条件よりもかなり過酷な条件下（放電維持電圧200 V、周波数50 KHz）で、4時間連続して放電した。その後、パネル内の誘電体ガラス層等の状況（パネルの絶縁耐圧欠陥）を調べ、20枚の中で不良が発生しているパネルの枚数を測定した。この結果も上記表1に併記されている。

【0103】考察：従来のPDPのパネル輝度が400  $\text{cd}/\text{m}^2$ 程度（日経エレクトロニクス1997年 Vol. 5-5 106頁参照）であるのに対して、表1のNo. 1～24のPDPの輝度の測定結果を見ると、全般的に優れたパネル輝度を示している。

【0104】これは、従来と比べて誘電体ガラス層が薄いこと並びに放電ガスの圧力が高いことなどによるものと考えられる。また、No. 13のPDPは、他のNo. のPDPと比べて輝度が低い、これは、誘電体層の厚さが、No. 13のPDPでは20  $\mu\text{m}$ であるのに対して、他のNo. のPDPでは、15  $\mu\text{m}$ 以下であることによるものと考えられる。

【0105】また、No. 1～12およびNo. 14～23のPDPは、No. 13、24のPDPと比べて、誘電体ガラス層の厚さは小さいにもかかわらず、加速寿命テストの結果を見ると明らかに絶縁耐圧は優れている。これらの結果から、CVD法により電極を金属酸化物でコートすれば、誘電体ガラス層の厚さを従来より小さい値（15  $\mu\text{m}$ 以下）に設定して輝度の向上を図ると共に、絶縁耐圧の向上を図ることが可能であることが裏付けられる。

#### 〔実施例2〕

#### 【0106】

#### 【表3】

試料番号	商品名	製造会社名	歪点 (°C)	ガラス 比重 (g/cm <sup>3</sup> )	熱膨張 係数 ( $\times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ )	ガラスの組成(重量%) $\uparrow \text{RO}(\text{MgO, CaO, SrO, BaO}) \uparrow \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O, K}_2\text{O})$					ガラス基板 の厚み (mm)
						SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO* (アルカリ土類)	R <sub>2</sub> O* (アルカリ)	
25	OA-2	日本電気 ガラス(株)	650	2.73	47	56	15	2	27	0	1.0
26	OA-2	日本電気 ガラス(株)	650	2.73	47	56	15	2	27	0	0.7
27	BLC	日本電気 ガラス(株)	535	2.36	51	72	5	9	7.5	6.5	1.5
28	BLC	日本電気 ガラス(株)	535	2.36	51	72	5	9	7.5	6.5	1.0
29	NA45	NHテクノ グラス(株)	610	2.78	46	49	11	15	25	0	1.0
30	NA45	NHテクノ グラス(株)	610	2.78	46	49	11	15	25	0	0.5
31	NA-35	NHテクノ グラス(株)	650	2.50	39	56	15	2	27	0	1.5
32	NA-35	NHテクノ グラス(株)	650	2.50	39	56	15	2	27	0	0.1
33*	ソーダライム ガラス(AS)	旭ガラス(株)	511	2.49	85	72.5	2	0	12	13.5	2.7
34*	ソーダライム ガラス(AS)	旭ガラス(株)	511		85	72.5	2	0	12	13.5	1.5
35*	PD-200	旭ガラス(株)	570	2.77	84	58	7	0	21	14	2.7
36*	PD-200	旭ガラス(株)	570	2.77	84	58	7	0	21	14	1.5

\* 試料番号No.9~12は比較例

【0107】

\* \* 【表4】

試料 番号	誘電体層			保護層 (作成方法と 配向面)	隔壁 (作成方法と材料)	パネルの 重量 (回路は 含まず)	パネル作成時の 状態	200V, 5000H後の パネルの 降度変化率 (%)
	形成 方法	誘電体層組成 (1)内重量%	熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ )					
25	溶射法	PbO(30), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) SiO <sub>2</sub> (45), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	45	熱CVD法 (100)面配向MgO	溶射法 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (アルミナ)	3.0kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.9
26	熱 CVD法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	熱CVD法 (100)面配向MgO	溶射法 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (アルミナ)	2.1kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.5
27	溶射法	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (45), ZnO(34) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18), CaO(3)	50	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	3.9kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.8
28	プラズマ CVD法	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub>	50	熱CVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	2.6kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.7
29	溶射法	PbO(30), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) SiO <sub>2</sub> (45), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	45	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	3.1kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.7
30	溶射法	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (45), ZnO(34) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18), CaO(3)	50	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	1.54kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.6
31	プラズマ CVD法	SiO <sub>2</sub>	30	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	4.1kg	誘電体ガラスに 割れなし	-2.9
32	プラズマ CVD法	SiO <sub>2</sub>	30	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	0.28kg	誘電体ガラスに 割れなし	-3.0
33*	溶射法	PbO(30), B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20) SiO <sub>2</sub> (45), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	45	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	7.4kg	誘電体に クラック入る	パネルに 割れ発生
34*	プラズマ CVD法	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	4.1kg	パネルが割れる	—
35*	溶射法	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (45), ZnO(34) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18), CaO(3)	50	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	8.3kg	誘電体に クラック入る	パネルに 割れ発生
36*	プラズマ CVD法	SiO <sub>2</sub>	30	プラズマCVD法 (100)面配向MgO	溶射法 ムライト(3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ・2SiO <sub>2</sub> )	5.0kg	パネルが割れる	—

\* 試料番号No.9~12は比較例

【0108】表3、表4に示したNo.25~32のPDPは、上記実施の形態5に基づいて作成したものであって、表3では、各PDPについてガラス基板の特性を示し、表4では、誘電体層、保護層、隔壁の形成条件並びに実験結果を示した。ガラス基板としては、表2に示すように、No.25、26では、無アルカリガラスのOA-2 [日本電気硝子(株)の商品名]、No.27、28では、アルカリ成分が6.5重量%のBLC [日本電気硝子(株)の商品名]、No.29、30では、無アルカ

リガラスのNA45 [NHテクノグラス(株)の商品名]、No.31、32では、無アルカリガラスのNA35 [NHテクノグラス(株)の商品名]を使用した。

【0109】各ガラス基板の厚さは、表2に示すとおり0.1~1.5mmの範囲に設定した。

誘電体層の形成：誘電体層の厚さは、すべて20 $\mu\text{m}$ に設定した。No.25、27、28、30では、プラズマ溶射法で誘電体層を形成した。

【0110】No.25では、作動ガスをアルゴン(A

r) とし、誘電体材料として軟化点  $720^{\circ}\text{C}$ 、熱膨張係数  $45 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  の  $\text{PbO} (30) - \text{B}_2\text{O}_3 (20) - \text{SiO}_2 (45) - \text{Al}_2\text{O}_3 (5)$  からなるガラス粉末を原料として使用し、5KWの電力でプラズマジェットを生成させ、10分間溶射して形成した。No 27では、軟化点が  $700^{\circ}\text{C}$  で熱膨張係数が  $50 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  の  $\text{P}_2\text{O}_5 (45) - \text{ZnO} (34) - \text{Al}_2\text{O}_3 (18) - \text{CaO} (3)$  からなるガラス粉末を原料として使用して同様の条件で形成した。No 28, 30においても、ガラスの材料組成は異なるが、No 25, No 27と同様の条件で形成した。

【0111】No 26では、熱CVD法で誘電体層を形成した。Aluminum Dipivaloyl Methane [ $\text{Al} (\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3$ ] をソースとして用い、気化器の温度は  $125^{\circ}\text{C}$  でガラス基板の加熱温度は  $250^{\circ}\text{C}$  に設定した。また、Arガスの流量は  $1\text{L}/\text{分}$ 、酸素の流量は  $2\text{L}/\text{分}$  で、共に20分間流し、膜形成速度は  $1.0\mu\text{m}/\text{分}$  に調整し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる誘電体層を形成した。

【0112】No 28, 31, 32では、プラズマCVD法で誘電体層を形成した。Aluminum Acetylacetone [ $\text{Al} (\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ] 或はTEOSをソースとして用い、ガラス基板の加熱温度を  $250^{\circ}\text{C}$  に設定し、反応容器内を  $10\text{Torr}$  に減圧し、 $13.56\text{MHz}$  の高周波電界を印加しながら行うことによって、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  或は  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  の誘電体層を形成した。

【0113】保護層の形成方法：、保護層の厚さはすべて  $1\mu\text{m}$  に設定した。No 25, 26では、熱CVD法で、Cyclopentadienyl Magnesium [ $\text{Mg} (\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ] をソースとして用い、気化器の温度は  $100^{\circ}\text{C}$ 、ガラス基板の加熱温度は  $250^{\circ}\text{C}$  に設定し、Arガスの流量は  $1\text{L}/\text{分}$ 、酸素の流量は  $2\text{L}/\text{分}$  で共に1分間流して、保護層を形成した。

【0114】No 27~No 32では、プラズマCVD法で、 $\text{Mg} (\text{C}_5\text{H}_5)_2$  をソースとしてプラズマCVD法でガラス基板の加熱温度を  $250^{\circ}\text{C}$  に設定し、 $10\text{Torr}$  程度に減圧し、 $13.56\text{MHz}$  の高周波電界を印加することによって、保護層を作成した。

隔壁の形成方法：隔壁は、プラズマ溶射法で、ドライフィルムで基板をマスクし、作動ガスとしてアルゴンガス (Ar) を用い、5KWの電力でプラズマジェットを生成させ、隔壁材料を10分間溶射して作製した。42インチのハイビジョンテレビ用のディスプレイに合わせ、隔壁の高さは  $0.12\text{mm}$ 、隔壁の間隔 (セルピッチ) は  $0.15\text{mm}$  に設定した。

【0115】No 25, 26では、隔壁材料として、平均粒径  $5\mu\text{m}$  の酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) を用いた。No 27~No 32では、隔壁材料として、平均粒径  $5\mu\text{m}$  のムライト ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) を用いた。その他の条件は以下のとおりで、No 25~32で

共通である。

【0116】ガラス基板のサイズは、42インチパネルを作成するのに必要な  $97\text{cm} \times 57\text{cm}$  とした。蛍光体層は、青色蛍光体として、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、緑色蛍光体として、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、赤色蛍光体として、 $(\text{YxGd}_{1-x})\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$  粒子 (平均粒径  $2.0\mu\text{m}$ ) を用いた。

【0117】各蛍光体を、10%のエチルセルロースを含む $\alpha$ -ターピネオールと混合し、三本ロールでスクリーン印刷用のペーストとし、スクリーン印刷法で隔壁内に印刷し、 $500^{\circ}\text{C}$  で焼成することによって蛍光体層を形成した。放電ガスは、5%Xeガスを含むネオン (Ne) ガスを用い  $600\text{Torr}$  の封入圧力で封入した。

【0118】以上のように作製したPDPについて、放電維持電圧  $200\text{V}$ 、周波数  $30\text{KHz}$  で放電させた時の紫外線の波長を測定したところ、 $173\text{nm}$  を中心とするXeの分子線による励起波長が主であった。

【比較例2】No 33のPDPは、ガラス基板がソーダライムガラスでその厚さが  $2.7\text{mm}$  である以外はNo 25と同様の構成である。

【0119】No 34は、同じくガラス基板がソーダライムガラスで、その厚さが  $1.5\text{mm}$  である以外はNo 26と同様の構成である。No 35は、ガラス基板がPDP用高歪点ガラス (PD-200) でその厚さが  $2.7\text{mm}$  である以外は、No 27と同様の構成である。No 36は、ガラス基板がPDP用高歪点ガラス (PD-200) で、その厚さが  $1.5\text{mm}$  である以外は、No 31と同様の構成である。

【0120】【実験】作製したNo. 25~No. 36のPDPについて、パネルの作成時の割れやクラック発生の状態を観察した。また、エージングのため、パネルを放電維持電圧  $200\text{V}$ 、周波数  $30\text{KHz}$  で放電させ、パネルの輝度を測定し、次にこのパネルを  $5000$  時間駆動した後のパネルの輝度変化率 (初期値に対する  $5000$  時間駆動後輝度の変化率) について調べた。

【0121】上記観察及び実感結果は、表4に示す通りである。表3、表4に示した結果から明らかなように、No 25~32のPDPは、No 33~36のPDPと比べて、ガラス基板の厚さが小さく、パネルの重量が小さいにもかかわらず、誘電体層にクラックが入ったり、パネルが割れたりしていない。特に、No 25, 26及びNo 29~32では、歪点が  $610^{\circ}\text{C}$  以上の無アルカリガラス基板を用いて、良好な結果が得られている。

【0122】これは、No 25~32のPDPにおいて、熱膨張係数の小さい低アルカリ成分のガラス基板を使用しているので、基板は薄くても、焼成時に反りが発生しないこと、更に、誘電体層や隔壁を形成するのに、基板の熱膨張係数に合った誘電体材料や隔壁材料を使用し、CVD法や溶射法を用いているため、PDP製造に伴う熱歪が低減されたためと考えられる。

## 【0123】

【発明の効果】PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の銀電極上に誘電体層をコートする際に、先ず銀電極の表面を、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$ 等の「表面に水酸基を生成する金属酸化物」からなる厚さ0.1～10 $\mu m$ の層で被覆し、その上から誘電体層をコートすることにより、誘電体層を薄く形成しても絶縁破壊が発生しにくくすることができる。そして、詳細なセル構造のPDPの場合においても、高輝度且つ高信頼性を確保することが可能となる。

【0124】このような金属酸化物の層は、CVD法を用いることによって、電極の表面上に0.1 $\mu m$ ～2 $\mu m$ 程度に薄くコートすることができる。また、PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の金属電極上に誘電体層をコートする際に、先ず当該金属電極の表面を酸化して、金属酸化物の被膜を形成し、その上から誘電体層をコートすることによっても、同様に、誘電体層を薄く形成しても絶縁破壊が発生しにくくすることができる。

【0125】また、PDPにおいて、フロントパネルあるいはバックパネルの表面の電極上に誘電体層をコートする際に、この誘電体層を、CVD、スパッタ、蒸着といった真空プロセス法を用いて金属酸化物で形成することによって、あるいはプラズマ溶射法を用いて形成することによっても、同様に、誘電体層を薄く形成しても絶縁破壊が発生しにくくすることができる。

【0126】また、誘電体層を真空プロセス法或は溶射法で形成すれば、誘電体層の焼成に基づくパネルの反りや割れの発生がなくなり、PDP製造時にガラス基板に割れやうねり等が発生したり、誘電体層や隔壁にクラックが入ったりすることを防止できる。隔壁を溶射法で形成する場合も、隔壁を焼成する必要がなくなるので、同様の効果が得られる。

【0127】このようなPDPにおいて、フロントパネル及びバックパネルとして用いるガラス基板の材料として、アルカリ成分が6.5重量%以下の硼硅酸ガラス、特に、歪点が535℃以上、熱膨張係数が $51 \times 10^{-7}$  /℃以下の硼硅酸ガラスを用いれば、パネルの厚さを従来よりも小さい2mm以下に設定しても、PDPの製造時に、焼成に伴うガラス基板の割れなどの損傷は発生しにくくなる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1に係る交流面放電型PDPの要部斜視図である。

【図2】図1のX-X線矢視断面図である。

【図3】図1のY-Y線矢視断面図である。

【図4】フォトリソ法による放電電極の形成工程の説明図である。

【図5】金属酸化物層並びに保護層を形成する際に用い

るCVD装置の概略図である。

【図6】実施の形態3に係るPDPのフロントパネルの断面図である。

【図7】実施の形態3に係るPDPのフロントパネルの断面図である。

【図8】実施の形態4に係るPDPのフロントパネルの断面図である。

【図9】実施の形態4に係るPDPのフロントパネルの断面図である。

【図10】実施の形態5に係る交流面放電型PDPの概略断面図である。

【図11】実施の形態5に係る交流面放電型PDPの概略断面図である。

【図12】実施形態5において、誘電体層並びに隔壁を形成する際に用いるプラズマ溶射装置の概略図である。

【図13】従来の交流面放電型PDPの一例を示す要部斜視図である。

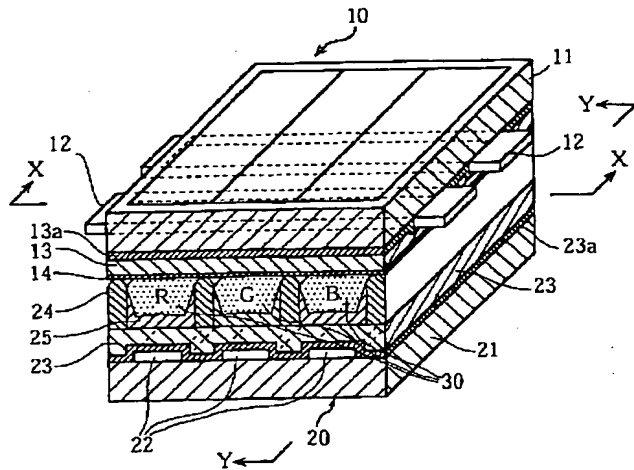
## 【符号の説明】

- |     |         |
|-----|---------|
| 10  | 前面パネル   |
| 11  | 前面ガラス基板 |
| 12  | 放電電極    |
| 13  | 誘電体ガラス層 |
| 13a | 金属酸化物層  |
| 14  | 保護層     |
| 20  | 背面パネル   |
| 21  | 背面ガラス基板 |
| 22  | アドレス電極  |
| 23  | 誘電体ガラス層 |
| 23a | 金属酸化物層  |
| 24  | 隔壁      |
| 25  | 蛍光体層    |
| 30  | 放電空間    |
| 51  | 前面ガラス基板 |
| 52  | 表示電極    |
| 53  | 透明電極    |
| 54  | 金属電極    |
| 55  | 下側の誘電体層 |
| 56  | 上側の誘電体層 |
| 57  | 保護層     |
| 61  | 後面ガラス基板 |
| 62  | 表示電極    |
| 62a | 透明電極    |
| 63  | 金属電極    |
| 64  | 酸化被膜    |
| 65  | 誘電体層    |
| 71  | 前面ガラス基板 |
| 72  | 放電電極    |
| 73  | 誘電体層    |
| 74  | 保護層     |
| 75  | 背面ガラス基板 |

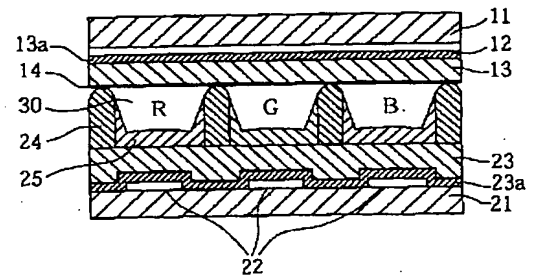
76 アドレス電極  
77 隔壁  
78 蛍光体層  
79 放電空間

80 誘電体層  
90 ガラス基板  
91 ドライフィルム  
92 開口部

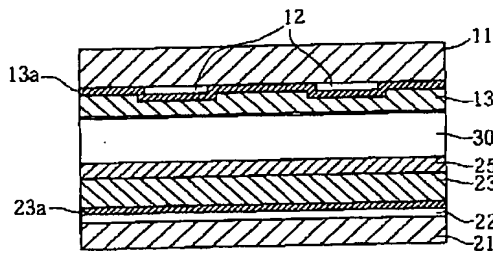
【図1】



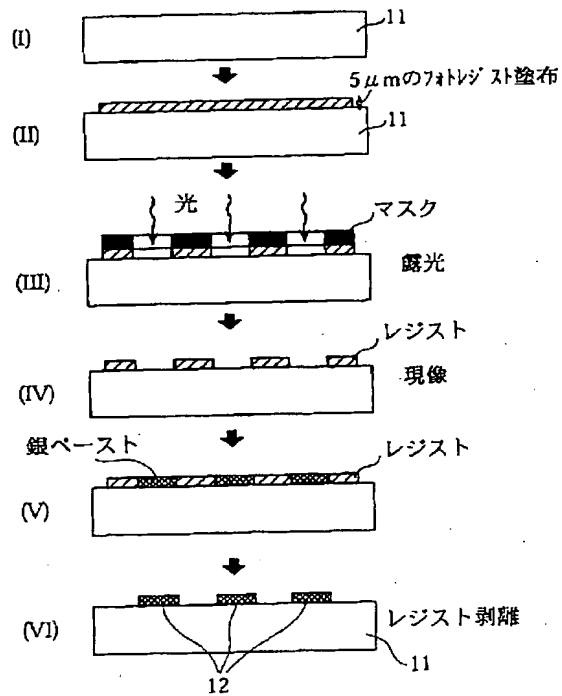
【図2】



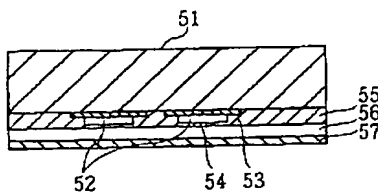
【図3】



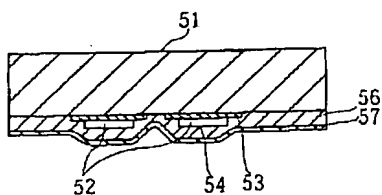
【図4】



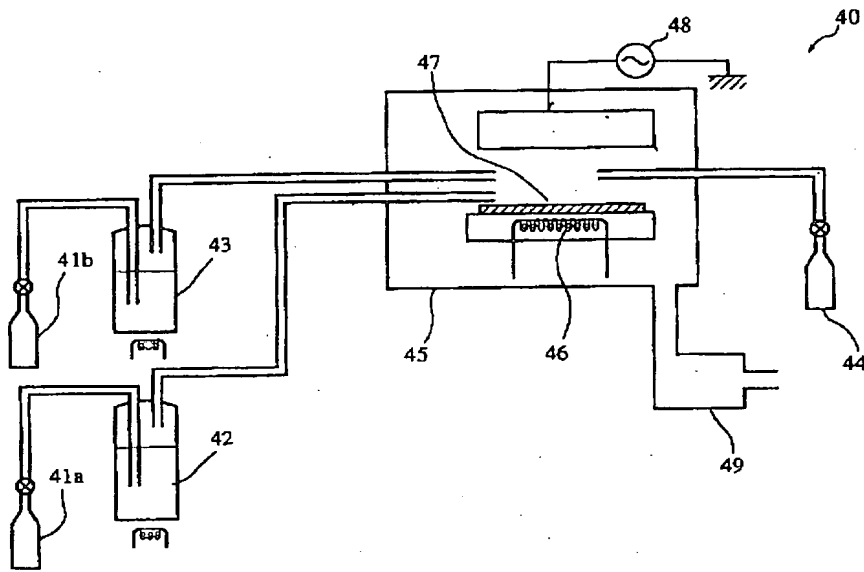
【図6】



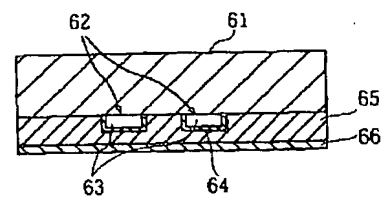
【図7】



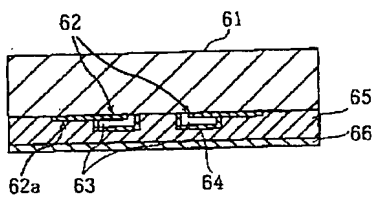
【図 5】



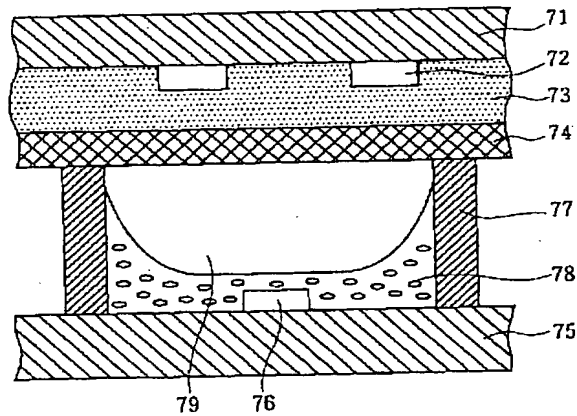
【図 8】



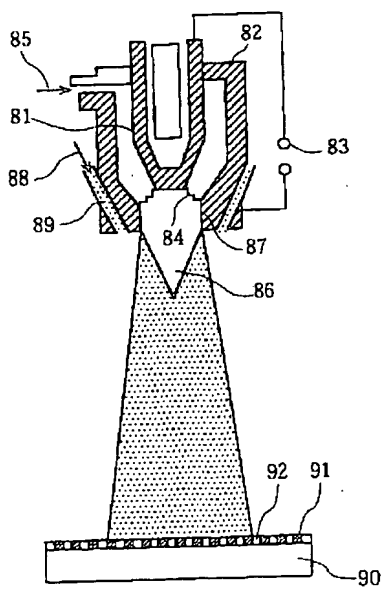
【図 9】



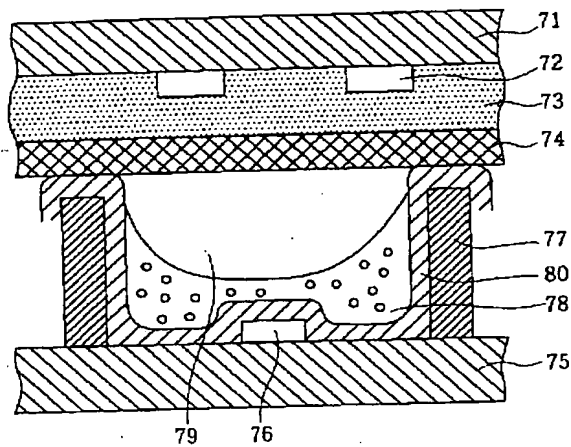
【図 10】



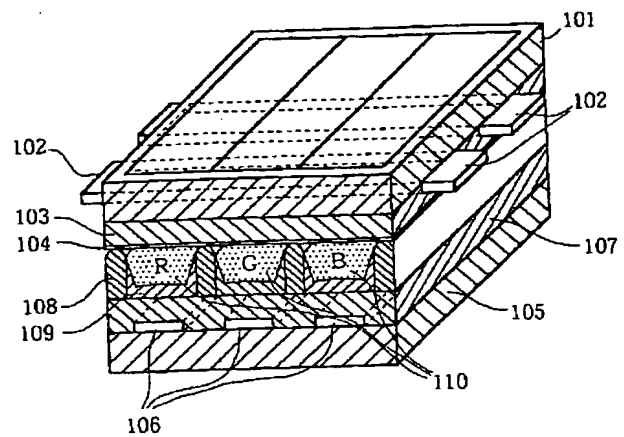
【図 12】



【図 1 1】



【図 1 3】



フロントページの続き

(72)発明者 山下 勝義  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 村井 隆一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 安井 秀明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 佐々木 良樹  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 塩川 晃  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 工藤 眞壽  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 小寺 宏一  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 大谷 光弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 鈴木 茂夫  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 野々村 欽造  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

